

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 801 208

②① N° d'enregistrement national : **99 14585**

⑤① Int Cl⁷ : A 61 K 7/42

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 19.11.99.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 25.05.01 Bulletin 01/21.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *L'OREAL Société anonyme — FR.*

⑦② Inventeur(s) :

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L OREAL.

⑤④ COMPOSITIONS COSMETIQUES AUTOBRONZANTES.

⑤⑦ La présente invention concerne de nouvelles compo-
sitions cosmétiques destinées au bronzage artificiel de la
peau, comprenant au moins un agent autobronzant, en par-
ticulier la DHA, et au moins un composé naphthalénique
ayant une énergie de niveau excité triplet allant de 56 kcal/
mol à 61 kcal/ mol.

FR 2 801 208 - A1



COMPOSITIONS COSMETIQUES AUTOBRONZANTES

5 La présente invention concerne de nouvelles compositions cosmétiques à usage topique plus particulièrement destinées au bronzage et/ou au brunissage artificiel de la peau (compositions ci-après dénommées plus simplement compositions autobronzantes), ainsi que leur utilisation dans l'application cosmétique susmentionnée. Plus précisément encore, elle concerne des compositions autobronzantes comprenant au moins un agent
10 d'autobronzage, préférentiellement de la dihydroxyacétone, et au moins un dérivé d'acide naphthalène mono- ou polycarboxylique.

On sait que la dihydroxyacétone, ou DHA, est un produit particulièrement intéressant qui est couramment utilisé en cosmétique comme agent de bronzage artificiel de la peau ;
15 appliqué sur cette dernière, notamment sur le visage, il permet d'obtenir un effet de bronzage ou de brunissage d'apparence semblable à celui qui peut résulter d'une exposition prolongée au soleil (bronzage naturel) ou sous une lampe UV. Une telle utilisation présente en outre pour avantage d'éviter totalement les risques de réaction cutanée généralement attachés aux expositions prolongées précitées (érythèmes,
20 brûlures, perte d'élasticité, apparition de rides, vieillissement prématuré de la peau, et autres).

La plupart des produits cosmétiques destinés au bronzage artificiel de la peau utilisent la dihydroxyacétone (DHA) comme actif, mais son utilisation n'est pas entièrement
25 satisfaisante.

L'un des problèmes rencontrés avec les compositions cosmétiques autobronzantes actuelles à base de DHA est que l'homogénéité de la coloration obtenue sur la peau et/ou sa tenue au cours du temps (résistance aux lavages notamment), sont souvent
30 jugés comme insuffisants par les utilisateurs.

Par ailleurs, une autre difficulté réside dans le fait que la DHA présente une facheuse tendance, plus ou moins prononcée selon la nature du milieu dans lequel elle est formulée, à se dégrader au cours du temps, occasionnant par là des problèmes de
35 stockage et/ou de conservation qui se traduisent généralement à terme par un jaunissement non souhaitable des compositions qui la contiennent.

En outre, la coloration cutanée conférée par la DHA est peu naturelle car de nuance
40 jaune-orangée.

C'est avec étonnement que la demanderesse a constaté que l'association d'un actif autobronzant, en particulier de la dihydroxyacétone ou DHA, avec un dérivé d'acide naphthalène mono- ou polycarboxylique permettait d'obtenir une coloration artificielle de la
45 peau à la fois proche du bronzage naturel, homogène et ayant une bonne tenue dans le temps, en particulier une bonne résistance au lavage.

La demanderesse a découvert de manière surprenante que l'utilisation d'un dérivé d'acide naphthalène mono- ou polycarboxylique dans une composition autobronzante à base d'un actif autobronzant tel que la DHA permettait d'améliorer sensiblement sa
50 stabilité au stockage.

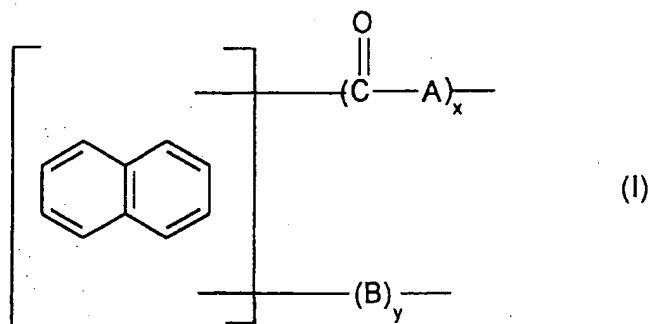
Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

La présente invention a donc pour objet une composition cosmétique utilisables pour le bronzage et/ou le brunissage artificiels de la peau caractérisée par le fait qu'elle contient, dans un support cosmétiquement acceptable au moins un actif auto-bronzant et au moins un dérivé d'acide naphthalène mono- ou polycarboxylique.

La présente invention a également pour objet l'utilisation d'un dérivé d'acide naphthalène mono- ou polycarboxylique dans une composition cosmétique contenant au moins un actif autobronzant dans le but d'améliorer la tenue de la couleur sur la peau dans le temps et/ou l'homogénéité de la couleur sur la peau et/ou stabilité au stockage.

D'autres objets de l'invention apparaîtront à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

Les dérivés d'acide naphthalène mono- ou poly-carboxylique conformes à l'invention peuvent être choisis parmi les composés comprenant au moins un motif répondant à la structure suivante :



dans laquelle :

A, identiques ou différents, désignent un groupe OR_1 ; un groupe NR_2R_3 ou un cation M
x est un nombre de 1 à 8 ;

y est un nombre de 0 à 7 avec $x+y \leq 8$;

B, identiques ou différents, désignent hydrogène, OR_1 ; un groupe NR_2R_3 ou un groupe
-(C=O) R_1 ;

R_1 , R_2 , R_3 , identiques ou différents, désignent hydrogène ; un alkyle en C_1 - C_{30} , linéaire ou ramifié acyclique ou cyclique, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements B différents d'hydrogène ; un alcényle en C_2 - C_{30} , linéaire ou ramifié acyclique ou cyclique, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes (tels que O, S, N) et éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements B différents d'hydrogène ; un groupement aryle, aralkyle ou alkylaryle en C_6 - C_{30} , éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements B différents d'hydrogène ; un hétérocycle en C_3 - C_{12} , éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements B différents d'hydrogène ; un halogène (tel que fluor, brome ou chlore) ; un groupe nitrile ; un groupe amino ; un groupe nitro ; un groupe cyano ; un groupe SO_3H ou SO_3M ; un groupement comportant au moins un atome de silicium ;

M représente un cation de métal alcalin, de métal alcalino-terreux, un groupe ammonium ou un reste d'amine ou d'alcanolamine quaternisée.

Parmi les composés de formule (I) connus dans l'art antérieur et utilisables conformément à l'invention, on peut citer :

(1) les acides naphthalène mono- ou polycarboxyliques et leurs sels tels que :

- 5 - l'acide 1-naphtalène carboxylique (disponible chez ALDRICH-catalogue 1999-2000) ;
- l'acide 2-naphtalène carboxylique (disponible chez ALDRICH) ;
- l'acide 1-hydroxy 2-naphtalène carboxylique (disponible chez ALDRICH) ;
- l'acide 2-hydroxy 1-naphtalène carboxylique (disponible chez ALDRICH) ;
- 10 - l'acide 3-hydroxy 2-naphtalène carboxylique (disponible chez ALDRICH) ;
- l'acide 6-hydroxy 2-naphtalène carboxylique (disponible chez ALDRICH) ;
- l'acide 1,4-naphtalène dicarboxylique (disponible chez ALDRICH) ;
- l'acide 2,3-naphtalène dicarboxylique (disponible chez ALDRICH) ;
- l'acide 2,6-naphtalène dicarboxylique (disponible chez ALDRICH)
- 15 - l'acide 2,6-naphtalène dicarboxylique
- l'acide 1,3-naphtalène dicarboxylique
- l'acide 1,2-naphtalène dicarboxylique
- l'acide 1,5-naphtalène dicarboxylique
- l'acide 1,6-naphtalène dicarboxylique
- 20 - l'acide 1,7-naphtalène dicarboxylique
- l'acide 2,7-naphtalène dicarboxylique
- le sel de potassium de l'acide 4-sulfo 1,8-naphtalène dicarboxylique
- l'acide 1,2,3-naphtalène tricarboxylique
- l'acide 1,2,3-naphtalène tricarboxylique
- 25 - l'acide 1,2,4-naphtalène tricarboxylique
- l'acide 1,2,5-naphtalène tricarboxylique
- l'acide 1,2,6-naphtalène tricarboxylique
- l'acide 1,2,7-naphtalène tricarboxylique
- l'acide 1,2,8-naphtalène tricarboxylique
- 30 - l'acide 1,3,5-naphtalène tricarboxylique
- l'acide 1,3,7-naphtalène tricarboxylique
- l'acide 1,3,8-naphtalène tricarboxylique
- l'acide 1,4,5-naphtalène tricarboxylique
- l'acide 1,4,6-2-naphtalène tricarboxylique
- 35 - l'acide 2,3,5-naphtalène tricarboxylique
- l'acide 2,3,6-naphtalène tricarboxylique
- l'acide 1,4,5,8-naphtalène tétracarboxylique (disponible chez ALDRICH)
- l'acide 1,2,3,4-naphtalène tétracarboxylique
- l'acide 1,2,5,8-naphtalène tétracarboxylique
- 40 - l'acide 1,3,6,8-naphtalène tétracarboxylique
- l'acide 1,4,5,8-naphtalène tétracarboxylique
- l'acide 2,3,6,7-naphtalène tétracarboxylique

(2) les mono- ou polyesters d'acide naphthalène mono- ou polycarboxylique tels que :

- 45 - le diméthylester de l'acide 2,3-naphtalène dicarboxylique
- le diméthylester de l'acide 2,3-naphtalène dicarboxylique
- le méthylester de l'acide 2-naphtalène carboxylique (disponible chez ALDRICH).

(3) les mono- ou polyamides d'acide naphthalène mono- ou polycarboxylique tels que le diamide de l'acide 2,3-naphtalène dicarboxylique.

On utilisera plus particulièrement les dérivés d'acide naphthalène dicarboxylique à terminaisons glycols et alcools vendus sous la dénomination commerciale HALLBRITE TQ par la société C.P. HALL.

Les dérivés d'acide naphtalène mono- ou polycarboxylique conformes à l'invention sont généralement présents dans les compositions selon l'invention à une concentration totale comprise entre 0,1 et 20 % en poids environ, et de préférence entre 0,5 et 10 % en poids environ, par rapport au poids total de la composition.

L'actif auto-bronzant peut être choisi parmi : les dérivés mono ou polycarbonylés, comme la DHA, l'isatine, l'alloxane, la ninhydrine, le glycéraldéhyde, l'aldéhyde mésotartrique, les dérivés de pyrazoline-4,5-dione. L'actif auto-bronzant préférentiellement utilisé dans la présente invention est la dihydroxyacétone.

Ces actifs auto-bronzants peuvent être éventuellement associés à des colorants directs ou à des dérivés indoliques.

L'actif auto-bronzant, préférentiellement la dihydroxyacétone ou DHA, est présent dans les compositions selon l'invention dans des proportions suffisantes pour conférer à la peau, après application, une coloration similaire à la coloration obtenue à la suite d'un bronzage naturel. Elle est ainsi généralement présente dans des proportions comprises entre 0,1 et 20%, avantageusement entre 2 et 7% en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence comprises entre 3 et 6% en poids par rapport au poids total de la composition.

L'homme du métier saura, par de simples essais, adapter la proportion relative d'actif auto-bronzant et de dérivé d'acide naphtalène mono- ou polycarboxylique pour obtenir l'effet recherché.

Un autre objet de la présente invention est constitué par l'utilisation des compositions telles que ci-dessus définies pour la fabrication de produits pour le bronzage et/ou le brunissage artificiels de la peau.

Les compositions autobronzantes conformes à l'invention peuvent se présenter sous forme de crèmes, de laits, de gels, de gel-crèmes, d'émulsions huile-dans-eau, de dispersions vésiculaires, de lotions fluides, en particulier de lotions fluides vaporisables, ou tout autre forme généralement utilisée en cosmétique, en particulier celle convenant habituellement aux compositions cosmétiques autobronzantes.

Le milieu cosmétiquement acceptable (ou support) dans ces compositions peut classiquement contenir de l'eau, un mélange d'eau et d'un ou plusieurs solvants organiques, ou un solvant ou un mélange de solvants organiques cosmétiquement acceptables. Ce milieu contient également, sous une forme de réalisation préférentielle, des corps gras et/ou des silicones cosmétiquement acceptables.

Les solvants peuvent être plus particulièrement choisis parmi les alcools polyhydriques comme par exemple le glycérol, l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le diéthylèneglycol et le sorbitol, ou bien encore parmi les alcools inférieurs hydrosolubles tels que l'éthanol, l'isopropanol ou le butanol.

Les différents corps gras utilisables peuvent être, quant à eux, choisis, seuls ou en mélanges, parmi les huiles d'origine végétale, animale ou minérale, les cires naturelles ou synthétiques, et analogues.

Parmi les huiles pouvant rentrer dans la composition de la phase grasse, on peut ainsi notamment citer :

- les huiles minérales telles que l'huile de paraffine et l'huile de vaseline,

- les huiles d'origine animale telles que le perhydrosqualène,

5 - les huiles d'origine végétale telles que l'huile d'amande douce, l'huile d'avocat, l'huile de ricin, l'huile d'olive, l'huile de jojoba, l'huile de sésame, l'huile d'arachide, l'huile de pépins de raisin, l'huile de colza, l'huile de coprah, l'huile de noisette, le beurre de karité, l'huile de palme, l'huile de noyau d'abricot, l'huile de calophyllum, l'huile de son de riz, l'huile de germes de maïs, l'huile de germes de blé, l'huile de soja, l'huile de tournesol, l'huile d'onagre, l'huile de carthame, l'huile de passiflore et l'huile de seigle,

10 - les huiles de synthèse telles que l'huile de purcellin, le myristate de butyle, le myristate d'isopropyle, le myristate de cétyle, le palmitate d'isopropyle, l'adipate d'isopropyle, l'adipate d'éthylhexyle, le stéarate de butyle, le stéarate d'hexadécyle, le stéarate d'isopropyle, le stéarate d'octyle, le stéarate d'isocétyle, l'oléate de décyle, le laurate d'hexyle, le dicaprylate de propylène glycol et les esters dérivés d'acide lanolique tels que
15 le lanolate d'isopropyle et le lanolate d'isocétyle, les isoparaffines et les poly- α -oléfin.

Comme autres huiles utilisables, on peut encore citer les benzoates d'alcools gras en C₁₂-C₁₅ (Finsolv TN de FINETEX), les acétylglycérides, les octanoates et décanoates d'alcools et de polyalcools tels que ceux de glycol et de glycérol, les ricinoléates d'alcools
20 et de polyalcools tels que ceux de cétyle, les triglycérides d'acides gras tels que les triglycérides caprylique/caprique, les triglycérides d'acides gras saturés en C₁₀-C₁₈, les huiles fluorées et perfluorées, la lanoline, la lanoline hydrogénée, la lanoline acétylée, les huiles de silicones, volatiles ou non, ou encore les solutions organiques de gommes et/ou de résines d'organosiloxanes.

25 Bien entendu, les compositions selon l'invention peuvent également contenir un ou plusieurs adjuvants cosmétiques, lipophiles ou hydrophiles, classiques, notamment ceux qui sont déjà utilisés de manière habituelle dans la fabrication et l'obtention des compositions cosmétiques autobronzantes.

30 Ainsi, parmi les adjuvants cosmétiques classiques susceptibles d'être contenus dans les compositions conformes à l'invention, on peut citer notamment les, les adoucissants, les antioxydants, les opacifiants, les stabilisants, les émoullients, les filtres solaires organiques actifs dans l'UV-A et/ou l'UV-B, les pigments et les nanopigments minéraux
35 photoprotecteurs, les agents hydratants, les vitamines, les parfums, les conservateurs, les charges, les séquestrants, les colorants, ou tout autre ingrédient habituellement utilisé dans le domaine des produits autobronzants.

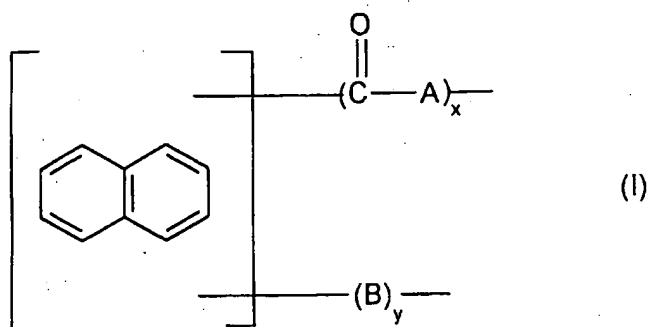
40 Un autre objet de la présente invention réside dans un procédé de traitement cosmétique de la peau destiné à la bronzer et/ou la brunir artificiellement et qui consiste essentiellement à appliquer sur celle-ci une quantité efficace d'une composition cosmétique telle que définie ci-dessus.

45 Un exemple concret, mais nullement limitatif, destiné à illustrer l'invention va maintenant être donné.

COMPOSITION	%
Mélange d'alcool cetylstearylique et d'alcool cetylstearylique oxyethylene (33 OE) 80/20 (SINNOWAX AO -HENKEL)	7
Melange de mono et distearate de glycerol (CERASYNT SD-V ISP)	2
Alcool cétylique	1.5
Polydimethyl siloxane (DOW CORNING 200 FLUID -DOW CORNING)	1
Benzoate d'alcools en C12/C15 (WITCONOL TN -WITCO)	15
Dihydroxyacétone	5
Glycerine	15
Dérivé d'acide naphtalène dicarboxylique à terminaison glycol et alcool (proposé sous la dénomination HALLBRITE TQ par la société CP HALL)	4
Triéthanolamine	qs pH 7
Conservateurs	qs
Eau déminéralisée qsp	100 g

REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique utilisable pour le bronzage et/ou le brunissage artificiels de la
 5 peau, caractérisée par le fait qu'elle contient, dans un support cosmétiquement acceptable au moins un actif auto-bronzant et au moins un dérivé d'acide naphthalène mono- ou polycarboxylique.
2. Composition selon la revendication 1, où le ou les dérivés d'acide naphthalène mono-
 10 ou poly-carboxylique sont choisis parmi les composés comprenant au moins un motif répondant à la structure suivante :



- 15 dans laquelle :
- A, identiques ou différents, désignent un groupe OR_1 ; un groupe NR_2R_3 ou un cation M
 x est un nombre de 1 à 8 ;
 y est un nombre de 0 à 7 avec $x+y \leq 8$;
- 20 B, identiques ou différents, désignent hydrogène, OR_1 ; un groupe NR_2R_3 ou un groupe
 $-(C=O)R_1$;
 R_1, R_2, R_3 , identiques ou différents, désignent hydrogène ; un alkyle en C_1-C_{30} , linéaire ou
 ramifié acyclique ou cyclique, éventuellement interrompu par un ou plusieurs
 hétéroatomes et éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements B différents
 25 d'hydrogène ; un alcényle en C_2-C_{30} , linéaire ou ramifié acyclique ou cyclique,
 éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes (tels que O, S, N) et
 éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements B différents d'hydrogène ; un
 groupement aryle, aralkyle ou alkylaryle en C_6-C_{30} , éventuellement substitué par un ou
 plusieurs groupements B différents d'hydrogène ; un hétérocycle en C_3-C_{12} ,
 30 éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements B différents d'hydrogène ; un
 halogène (tel que fluor, brome ou chlore) ; un groupe nitrile ; un groupe amino ; un
 groupe nitro ; un groupe cyano ; un groupe SO_3H ou SO_3M ; un groupement comportant
 au moins un atome de silicium ;
 M représente un cation de métal alcalin, de métal alcalino-terreux, un groupe ammonium
 ou un reste d'amine ou d'alcanolamine quaternisée.
- 35 3. Composition selon la revendication 1 ou 2, où le ou les dérivés d'acide naphthalène
 mono- ou poly-carboxylique sont choisis dans le groupe constitué par :
- (1) les acides naphthalène mono- ou polycarboxyliques et leurs sels ;
 (2) les mono- ou polyesters d'acide naphthalène mono- ou polycarboxylique et leurs sels ;
 40 (3) les mono- ou polyamides d'acide naphthalène mono- ou polycarboxylique et leurs
 sels ; diamide de l'acide 2,3-naphthalène dicarboxylique et leurs sels.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, où le ou les dérivés
 d'acide naphthalène mono- ou poly-carboxylique sont des dérivés d'acide naphthalène
 45 dicarboxylique à terminaisons glycols et alcools.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, où le ou les dérivés d'acide naphthalène mono- ou poly-carboxylique présents dans les compositions selon l'invention à une concentration totale comprise entre 0,1 et 20 % en poids environ, et de
5 préférence entre 0,5 et 10 % en poids environ, par rapport au poids total de la composition.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que l'actif auto-bronzant est choisi parmi : les dérivés mono ou polycarbonylés, comme la
10 DHA, l'isatine, l'alloxane, la ninhydrine, le glycéraldéhyde, l'aldéhyde mésotartrique, les dérivés de pyrazoline-4,5-dione.
7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que l'actif auto-bronzant est la dihydroxyacétone.
15
- 8 Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait qu'elle comporte en outre au moins un composé choisi parmi les colorants directs et les dérivés indoliques.
20
- 8 Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait l'actif auto-bronzant est présent dans des proportions allant de 0,1 à 20%,
25
9. Composition selon la revendication 8 , où l'actif auto-bronzant est présent dans des proportions allant de 2 à 7% en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 3 à 6% en poids par rapport au poids total de la composition.
30
10. Utilisation d'un dérivé d'acide naphthalène mono- ou polycarboxylique tel que défini dans les revendications précédentes dans une composition cosmétique contenant au moins un actif autobronzant tel que défini dans les revendications précédentes , dans le but
35 d'améliorer la tenue de la couleur sur la peau dans le temps et/ou l'homogénéité de la couleur sur la peau et/ou stabilité au stockage.
11. Procédé de traitement cosmétique de la peau destiné à la bronzer et/ou la brunir artificiellement et qui consiste essentiellement à appliquer sur celle-ci une quantité efficace d'une composition cosmétique telle que définie dans les revendication 1 à 10.
12. Utilisation d'une composition telle que définie dans les revendication 1 à 10 pour la fabrication de produits pour le bronzage et/ou le brunissage artificiels de la peau.